

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-042160**

(43)Date of publication of application : **24.02.1987**

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/02

---

(21)Application number : **60-181528** (71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO  
LTD**

(22)Date of filing : **19.08.1985** (72)Inventor : **NISHIKAWA NOBUO  
SEKIYA TOSHIYUKI**

---

(54) **PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the flawing on the surface of a photosensitive layer by the oscillation and impact to be received during transportation even if a lithographic printing plate having a photosensitive compsn. layer on a base is packed without using interleaving paper and to satisfactorily prevent the adhesion of the printing plates to each other even if the interleaving paper is not inserted therebetween by providing a fluorine surface active agent layer on one surface of the printing plate.

CONSTITUTION: The fluorine surface active agent refers to an ordinary surface active agent of which the hydrogen bound with the carbon of the hydrophobic group is partly or fully subst'd. with fluorine in place of said hydrogen and among such surface active agents, the surface active agent having a perfluoroalkyl group in the molecule is more

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

preferable. Any photosensitive compsn. of which the solubility of swellability with a developing soln. changes before or after exposure is preferable and is exemplified by photosensitive resins such as polyester having a photocrosslinkable group, polycarbonate or polysulfonate, among which the photosensitive layer contg. a diazo compd. and org. high-polymer binder is more particularly preferable. Such photosensitive compsn. is dissolved in a suitable solvent and is coated on the base in such a manner that the coating weight after drying is 0.1W5g/m<sup>2</sup>.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-42160

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 F 7/02

識別記号

庁内整理番号

7124-2H

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 感光性平版印刷版

⑯ 特 願 昭60-181528

⑰ 出 願 昭60(1985)8月19日

⑱ 発 明 者 西 川 伸 夫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式  
会社内

⑲ 発 明 者 関 屋 俊 之 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式  
会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 感光性平版印刷版

2. 特許請求の範囲

支持体上に感光性組成物層を有する平版印刷版  
の少なくとも一方の表面にフッ素系界面活性剤の  
層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は製版作業時の取扱性に着るしく向上  
した感光性平版印刷版(以下PS版と略称する)  
に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、大手印刷会社や新聞社等においてPS版  
を露光し次いで現像後にガム引き等を行なう従来  
の製版プロセスを無人化した、いわゆる自動製版  
システムが急速な勢いで採用されつつあり、製版  
作業の高速化、高能率化が推進されている。この  
ような自動製版システムにおいては、自動製版機  
の入口にあたる給版部分に通常数10から数千枚  
のPS版が積み重ねてセットされ、ここからPS  
版が順次露光部へ送られて行くが、その際、それ  
ぞれのSP版の間に挿入された薄い紙又はプラス  
チック等のシート(以下合紙と呼ぶ)を取り除く  
ことが必要であり、作業性の向上の観点から合紙  
なしで包装されたPS版の供給が望まれている。

現在一般に市販されているPS版を合紙なしで

包装して印刷会社等へ供給した場合には、輸送取扱い中での振動や衝撃により感光層表面に多数の傷が発生し、印刷トラブルの原因となるという問題がある。又500～1000枚のPS版を一単位とした大箱包装では、温度の高いところに長時間置かれると自重や梱包時の圧力によりPS版同志が接着し自動製版機でのPS版1枚ごとの搬送が不可能となるといった問題がある。

これらの問題に対して、特公昭51-6570号公報には、輸送中又はその他の取扱いに際して受ける印刷版材相互の接触又は印刷版材とその他の物体との接触により生ずる擦り傷から保護され、しかも裁断、穿孔、選別、計数又は包装等の加工工程中での扱いの容易な感光性印刷版材を提供する目的で、印刷版材の感光層又は支持体裏面（感光層を有しない側をいう）に剝離容易で且つ感光層に悪影響を及ぼさない保護層を設けることが記載されている。この保護層は、溶融温度が320℃以下の素材、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ナイロン、ポリ塩化ビ

ニリデン、ポリ塩化ビニール等を、溶融押出機から皮膜状に押し出し、溶融状態に於て印刷版材の感光層上又は支持体裏面に接着するか、或いは剝離可能な熱可塑性樹脂フィルムを印刷版材面に加熱圧着することによって設けられている。

しかしながらこの方法では印刷版材を使用する時点で不要となった保護層を令紙と同様に廃棄処理しなければならず、依然として上記問題点を十分解決しているとはいえない。

一方特開昭60-73538号公報には、現像液に溶解または分散することにより現像処理時に除去されるという特性を有する保護層を支持体裏面上に設けた感光性印刷版材が記載されている。

しかしながらこの方法は、支持体の両面に感光層が塗布された感光性印刷版材には適用できないという欠点がある。また保護層を形成している樹脂が現像液中に溶解または分散するので、その影響により現像液の非画線部分の除去能力が低下するという欠点がある。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

従って本発明は、合紙なしで包装しても輸送取扱い中に受ける振動や衝撃によって感光層表面が傷つかず、自動製版システムに好適に使用できるPS版を提供することを目的とする。さらに、本発明はPS版の間に合紙をはさまずにPS版を積み重ね、室温以上の温度でかつ圧力のかかった状態で長時間放置してもPS版同志がくっつかないPS版を提供することを目的とする。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

平版印刷版の少なくとも一方の表面にフッ素系界面活性剤を塗布すると上記問題点を解決できることを見出し本発明に到達した。

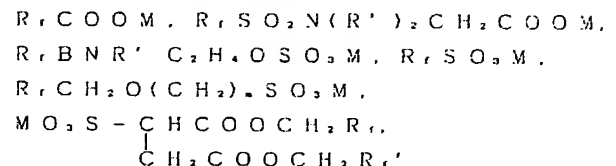
すなわち、本発明は、支持体上に感光性組成物を有する平版印刷版の少なくとも一方の表面にフッ素系界面活性剤の層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版を提供する。

本発明に使用されるフッ素系界面活性剤とは、通常の界面活性剤の疎水性基の炭素に結合した水素の代りにその一部または全部をフッ素で置換し

たものを意味する。このうち分子内にパーフルオロアルキル基を有するものが好ましい。

次に本発明で用いるフッ素系界面活性剤を例示する。

#### (i) イオン性界面活性剤



$R_fBNR'(CH_2)_m\overset{\text{O}}{\parallel}P(OH)_2$  (式中、 $R_f$ はアルキル基のHの一部または全部をFでおきかえたフッ化炭素基(C数3～20)、BはCO、SO<sub>2</sub>、 $R'$ はHまたは低級アルキル基、MはH、アルカリ、アルカリ土類金属など、mは1～10の整数)の構造をした陰イオン性界面活性剤; $R_fBNHCH_2CH_2NR'$ 、 $R''\cdot HX$ 、 $R_fBNHCH_2CH_2N^+R'_3\cdot X^-$  (式中、Xはハロゲン酸根、他は前出と同じ)の構造をした陽

イオン性界面活性剤：

$R_1BNN(C_2H_5)_N^+(R')_2(CH_2)_nCOO^-$  の構造をした両性界面活性剤が挙げられる。

(ii) 非イオン性界面活性剤

$R_1OH$ 、 $R_1BN(C_2H_5O)_nH$  (式中、 $n$  は 1 ~ 20 の整数) の構造をしたものが挙げられる。

(iii) 高分子界面活性剤

$-CH_2-CH(COOCH_2R_1)-$  の構造をしたものが挙げられる。

次に上記一般式で示された界面活性剤の代表的な具体例を例示する。

$C_6F_{11}COOH$ 、 $C_6F_{11}COOH$ 、 $C_6F_{11}COOH$ 、 $C_6F_{11}COOH$ 、  
 $CHF_2(CF_2)_2COOK$ 、 $CHF_2(CF_2)_2COOK$ 、 $CHF_2(CF_2)_2COOK$ 、  
 $CF_3(CF_2)_2(CH_2)_2COONa$ 、 $CF_3(CF_2)_2CHCH(CH_2)_2COONa$ 、  
 $CF_3(CF_2)_2CF(CF_3)(CH_2)_2COONa$ 、 $CF_3(CF_2)_2COONH_4$ 、  
 $C_6F_{11}SO_2N(Et)CH_2COOK$ 、 $C_6F_{11}SO_2H$ 、 $C_6F_{11}SO_2Na$ 、  
 $C_6F_{11}SO_2Li$ 、 $C_6F_{11}SO_2K$ 、 $C_6F_{11}-(CH_2)_2SO_2Na$ 、  
 $C_6F_{11}-(CH_2)_2SO_2Na$ 、 $CHF_2(CF_2)_2PO(OH)_2$ 、  
 $C_6F_{11}SO_2NEtC_2H_4OPO(OH)_2$ 、

$(C_6F_{11}SO_2NEtCH_2CH_2O)_2POONH_4$ 、

$C_6F_{11}CONHC_2H_4N^+Me_2CH_2CH_2COO^-$ 、

$C_6F_{11}CONHC_2H_4N^+Me_2I^-$ 、 $C_6F_{11}SO_2NHC_2H_4N^+Me_2X^-$ 、

$C_6F_{11}SO_2NEt(CH_2)_2OP(OCOC_6H_5)_2$ 、

$C_6F_{11}SO_2NEt(C_2H_4O)_nH$ 、 $C_6F_{11}SO_2NEtC_2H_4(OC_2H_5)_2OH$ 、

$C_6F_{11}SO_2NH(C_2H_4O)_nH$ 、 $C_6F_{11}SO_2NEt(CH_2CH_2O)_nH$ 、

( $n=1\sim 20$ )。

これらのフッ素系界面活性剤は例えば「メガフアック」(大日本インキ化学)、「エフトップ」(東北肥料)、「サーフロン」(旭硝子)、「フタージェント」(ネオス)、「フロラード」(住友スリーエム)、「モンフロー」(花王アトラス/ICI)、「ゾニール」(デュボン・ファースト)等の商品名で市販されており容易に入手することができる。

これらのうち、陽イオンタイプのフッ素系界面活性剤として、エフトップ EF132、フロラード FC134、陰イオンタイプのフッ素系界面活性剤として、エフトップ EF102、EF103、EF104、EF105、EF112、EF123A、

EF123B、EF306A、EF501、フロラード FC95、FC98、FC126、FC128、メガフアック F-110、F-113、F-120、F-812、F-191、F-833、両性タイプのフッ素系界面活性剤としてエフトップ EF700、非イオンタイプのフッ素系界面活性剤のうちとしてフロラード FC170、FC170C、FC430、FC431、FC176、エフトップ EF121、EF122A、EF122B、EF122BA、EF122C、EF122A3、EF126、EF127、EF301、EF302、EF303、EF304、EF305、メガフアック F-142D、F-144D、F-171、F-173、F-177、F-183、F-184 等がある。本発明では、上記フッ素系界面活性剤の1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

本発明は、上記フッ素系界面活性剤の層を、支持体上に感光性組成物の層を有する平版印刷版の少なくとも一方の表面に於けることを特徴とする

ものである。そして、上記フッ素系界面活性剤層の形成は、公知の方法、例えば、ロールコーティング、バーコーティング、スプレーコーティング、カーテンコーティング、静電塗布、回転塗布等の方法により行なうことができる。この際フッ素系界面活性剤はその特性により単独で、または水等の適当な溶剤に溶解または分散させて塗布するが、前記溶液に樹脂や微粒子充テン剤(一般に粒径1~100μ程度)を添加することができる。本発明では形成するフッ素系界面活性剤層の厚さは任意とすることができるが、1~1000mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは2~200mg/m<sup>2</sup>とするのが望ましい。1mg/m<sup>2</sup>より少ない場合には効果が小さく一方、1000mg/m<sup>2</sup>を越えると自動製版機中の搬送スリップや現像不良を起しやすくなるからである。形成した界面活性剤の層は少なくとも一面全面に設けるのが好ましいが、規則的または不規則的なパターンで部分的に設けてもよい。またその厚みも均一でも不均一でもよく、積極的に凹凸を設けることもできる。

上記フッ素系界面活性剤層が形成される平版印刷版の少なくとも一方の表面としては、次のものが例示される。

(イ) 支持体上に感光性樹脂層が設置されている場合

感光性樹脂層の外側表面又は裏面に相当する支持体表面のいずれか一方の表面又は両面

(ロ) 支持体の両側に感光性樹脂層が設置されている場合いずれか一方又は両方の感光性樹脂層の外側表面

(ハ) 上記(イ)(ロ)において感光性樹脂層上にPVC等からなる保護層等が形成されている場合

最外層のいずれか一方又は両方の外側表面尚、上記感光性樹脂及び支持体としては下記のものを用いるのが好ましい。

#### ○感光性組成物

感光性組成物としては、露光の前後で現像液に対する溶解性または膨潤性が変化するものならばよく、例えば分子中の主鎖または側鎖に $-\text{CH}=\text{CHCO}-$ 基のような光架橋性基を有するポリ

エステル、ポリカーボネートまたはポリスルホネートのような感光性樹脂からなるもの、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物を含有するもの、アジド化合物と有機高分子担体を含有するもの、ジアゾ化合物と有機高分子バインダーを含有するもの、付加重合性不飽和化合物、光重合開始剤および有機高分子バインダーからなる光重合性感光層などが掲げられるが、これらの内でもジアゾ化合物と有機高分子バインダーを含有する感光層が特に好ましい。これらの感光性組成物は、適当な溶媒に溶解され、乾燥後の被覆量が $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ となるように支持体上に塗設される。

#### ○支持体

支持体としては、紙、プラスチックフィルム、アルミニウム、亜鉛、鉄、銅などの金属などが掲げられるが、これらの内でもアルミニウムが特に好ましい。アルミニウムを支持体として用いる場合には、砂目立て処理、陽極酸化処理、珪酸ソーダ、フッ化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理などの表面処理

ずみのものが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てした後、珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているように、陽極酸化処理を行なった後にアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板など、2種以上の表面処理を順次行なったものも好適に使用される。

本発明の感光性平版印刷版を用いて平版印刷版を作成するには、従来より行なわれている方法をそのまま利用することができる。即ち、線画像および/または網点画像を有する透明原面を通して露光し、次いで現像液で処理して非画像部の感光層が除去される。露光時に使用される好適な光源としては、水銀灯、キセノンランプ、ケミカルランプ、メタルハライドランプ、ストロボなどが使用される。また現像液としては、感光層の組成に合わせて適当なものを使用すれば良く、例えばジアゾ化合物と有機高分子バインダーからなる感光

層に対しては、米国特許第3,475,171号、同第3,669,660号、同第4,186,006号などに記されている水性アルカリ現像液が使用される。〔発明の効果〕

本発明の感光性平版印刷版を用いると、PS版とPS版との間に合紙をはさまなくともPS版同志の接着を良好に防止できるので、自動製版システムを高効率で運転することができる。

次に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、これにより本発明の実施態様が限定されるものではない。実施例中の%は特に記されていない限り重量%とする。

#### 実施例1

厚さ0.3mmのアルミニウム板を第三りん酸ナトリウムの7%水溶液(液温60℃)中に3分間浸漬して脱脂し、水洗した後、その表面にパミス懸濁した水を流延しつつナンロン製ブラシで擦って砂目立てをした。次いで水洗した後、珪酸ナトリウム( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.1 \sim 3.3$ (モル比))の5%水溶液(液温70℃)中に30～60秒間



浸漬した。続いて水洗を十分行ない乾燥させた。  
このアルミニウム板に、下記組成の感光液(1)  
を塗布し、乾燥して、感光性平版印刷版Aを得た。  
○感光液(1)

2-ヒドロキシエチルメタク  
リレート共重合体(1)  
(米国特許第4,123,276  
号明細書中の実施例1に記  
載されているもの。) . . . . . 5.00g  
p-ジアゾジフェニルアミン  
とパラホルムアルデヒドの  
縮合物の2-メトキシ-4  
-ヒドロキシ-5-ベンゾ  
イルベンゼンスルホン酸塩 . . . 0.50g  
"オイルブルー#603"  
(オリエント化学工業㈱の  
青色染料) . . . . . 0.10g  
亜リン酸 . . . . . 0.05g  
2-メトキシエタノール . . . . . 100g  
感光層の乾燥塗布量は、2.5g/m<sup>2</sup>であった。

この感光性平版印刷版の感光性組成物の外側  
表面上に下記の組成の界面活性剤溶液(1)を  
静電エアータイプのスプレーガンで塗布し、感  
光性平版印刷版Bを得た。

○界面活性剤溶液(1)

大日本インキ化学製

メガファックF-191 . . . . . 1.0g  
(パーフルオロアルキル燐酸  
エステル： $R_1SO_2N(CH_2)_2OP(OH)_2$ )  
R O

メタノール . . . . . 50g  
純水 . . . . . 50gr

形成された界面活性剤層は塗布量と非塗布部  
が混在した不規則な形態であった。尚、乾燥後  
の塗布量平均値は80mg/m<sup>2</sup>であった。

得られた感光性平版印刷版AおよびBを合紙  
をはさまずにそれぞれ1000枚積み重ね、  
300kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけた状態で45℃の場  
所に7日間放置した後、富士写真フィルム㈱製  
PS版高速製版装置FNR401型にて製版し

たところ、感光性平版印刷版Aは、感光層の表  
面とこれに接しているその上に積み重ねられた  
プレートの裏面とがくっついてしまい自動製版  
ができなかったのに対し、感光性平版印刷版B  
は何ら問題なく自動製版が可能であった。また、  
これらの試料を、以下に示す組成の現像液で現  
像して得られた平版印刷版の印刷性能はほとん  
ど変わらなかった。

○現像液組成

ベンジルアルコール	30g
トリエタノールアミン	10g
tert-ブチルナフタレン	
スルホン酸ナトリウム	10g
亜硫酸ナトリウム	2g
水	1000g

実施例2

実施例1で得た感光性平版印刷版A、Bを  
1003mm×800mmの大きさに切り取り、それ  
ぞれ20枚を合紙をはさまずにダンボール箱に詰  
め、鉄道便とトラック便を併用して静岡-札幌間

を往復輸送した後、箱を開いて検査したところ、  
感光性平版印刷版Aは感光層表面に多数の細かい  
すり傷が発生していたが、本発明に係る感光性平  
版印刷版Bにはほとんど傷が見られなかった。

実施例3

厚さ0.24mmのアルミニウム板を、ナイロンブ  
ラシと400メッシュのバミストン-水懸濁液を  
用いて砂目立てし、よく水で洗滌した。この板に  
70℃の第三りん酸ソーダー水溶液(5%)に3  
分間浸漬した後、水洗し、乾燥した。この支持体  
に特公昭43-28403号公報に記載されてい  
るアセトンとピロガロールの縮重合により得られ  
るポリヒドロキシフェニルのナフトキノン-1,  
2-ジアジド-5-スルホン酸エステル1重量部  
とノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂  
2重量部を20重量部の2-メトキシエチルアセ  
テート200重量部のメチルエチルケトンに溶解  
して感光液を調製し、上記支持体に塗布乾燥し、  
感光性平版印刷版Cを作成した。

この感光性平版印刷版の裏面上に下記組成の界

面活性剤溶液(Ⅱ)をバーコーターにより塗布し  
100℃で2分乾燥して感光性平版印刷版Dを得  
た。

○界面活性剤溶液(Ⅱ)

住友スリーエム製フロラード

FC-430(非イオン系)・・・2gr

2-メトキシエタノール・・・498g

界面活性剤層は全面にほぼ均一に形成されてお  
り、塗布量は40mg/m<sup>2</sup>であった。

得られた感光性平版印刷版C、Dについて実施  
例2と同様の方法で輸送テストを行なったところ  
感光性平版印刷版Cは感光性表面に多数の細かい  
すり傷が発生したが、本発明に係る感光性平版印  
刷版Dには傷がほとんど見られなかった。次にこ  
の感光性平版印刷版Dを通常の方法で露光し、富  
士フィルム製現像液DP-1を水で6倍に希釈し  
たものを用いて現像処理したところ、界面活性剤  
を塗布しないものと同様の良好な平版印刷版が得  
られた。